

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ГСО БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГРАДУИРОВАНИЯ ПРИ ПРЯМОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Н.Гуничева, Е.В.Чупарина, Г.А.Белоголова
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
E-mail: tng@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2001г.

Показано, что три государственных стандартных образца биологических материалов (злаковой травосмеси СБМТ-02, зерна пшеницы СБМП-02 и клубней картофеля СБМК-02) несовместимы и лишь частично согласованы с СО растительных материалов серии GSV (Китай). Установлено, что при прямом рентгенофлуоресцентном определении Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn в растительных материалах, использующихся при экогеохимических исследованиях и мониторинге окружающей среды, применение для градуирования этих ГСО приводит к существенным значимым систематическим погрешностям.

Гуничева Татьяна Николаевна - ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 130 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.

Чупарина Елена Владимировна – технолог лаборатории рентгеновских методов анали-

за Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: многокомпонентный прямой рентгенофлуоресцентный анализ растительных материалов.

Автор 3 публикаций.

Белоголова Галина Александровна - ведущий научный сотрудник лаборатории геохимического картирования и мониторинга Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, кандидат геолого-минералогических наук.

Область научных интересов: биогеохимия.

Автор 107 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

Влияние форм нахождения элементов на результаты вскрытия природных объектов с умеренным (почвы) и преобладающим (растительные материалы) содержанием органического вещества при подготовке их к анализу [1-3] привело к переосмыслению значимости неdestructивного характера прямых методов анализа: инструментально-нейтронно-активационного (ИННА) и рентгенофлуоресцентного (РФА). Их максимальная информативность при минимальной подготовке пробы к анализу обусловила рекомендации [2, 5-7] использовать эти методы для контроля результатов анализа растительных материалов, выполненных атомно-абсорбционным (АА), атомно-эмиссионным (ИСП-АЭС) и масс-спектральным (ИСП-МС) с

индуктивно связанной плазмой и многими другими признанными методами анализа. сложная процедура предварительного разложения проб в которых нередко приводит к появлению значимой систематической погрешности [2, 4].

Однако ИННА относится к малодоступным методам и его применение имеет явную тенденцию к снижению [3], а результаты РФА в значительной степени подвержены влиянию качества стандартных образцов [8], использованных для градуирования, и их адекватности анализируемым материалам [9, 10]. В настоящем сообщении оценивается пригодность многоэлементных ГСО биологических материалов [11, 12] для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном оп-

ределения Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr и Zn в растительных материалах, использующихся при биогеохимических исследованиях и мониторинге окружающей среды. Эти ГСО (злаковой травосмеси СБМТ-02, зерна пшеницы СБМП-02 и клубней картофеля СБМК-02) созданы для внедрения в аналитические лаборатории биологического и сельскохозяйственного профиля и пока являются единственными, включенными в Государственный реестр средств измерений. Выводы сделаны по результатам изучения совместности и согласованности ГСО биологических материалов с СО серии GSV [13], разработанной в Институте геофизических и геохимических исследований (Китай) в 90-х гг. с привлечением последних достижений геоанализа [14]. СО серии GSV создавались для применения в прикладной геохимии и региональной геохимии окружающей среды, а также в сельскохозяйственном, лесоводческом и санитарном департаментах.

Исследования выполнены с помощью аналитических данных, полученных при прямом РФА стандартных образцов и реальных проб растительных материалов [10]. Оценивались результаты определения Al, Ca, Cl, Fe, K, Na, Mg, Mn, P, S, Si, Sr и Zn. Интенсивности аналитических линий измеряли на рентгеновском спектрометре СРМ-25 с 16 фиксированными каналами и сканирующем спектрометре VRA-30. Для приготовления излучателя анализируемый материал смешивался с борной кислотой классификации ОСЧ 13-4 в соотношении 9:1. Из 8 г смеси при уси-

лии 148 Н прессовали таблетку, которая, исключая время измерения аналитического сигнала, постоянно хранилась в эксикаторе. Для каждого ГСО и СО серии GSV были приготовлены три излучателя, из которых два использовались для градуирования. С помощью третьего излучателя изучали влияние выборки градуировочных образцов на правильность результатов определения. С этой целью, используя независимые наборы линейных градуировочных функций, параметры которых определялись с помощью ГСО и СО серии GSV, для каждого стандартного образца рассчитывали два значения концентрации. Их сравнение между собой и с аттестованными величинами даёт представление о возможных неопределенностях в результатах РФА реальных растительных материалов (листьях березы и других лиственных деревьев, хвое и ветках сосны и пихты, наземных и водных травах), обусловленных градуированием и контролем правильности с помощью разных стандартных образцов. Для удобства обсуждения отклонение результата РФА ($C_{\text{р(к)}}$) от аттестованной величины ($C_{\text{ат}}$) нормировали к погрешности аттестации ($\Delta_{\text{ат}}$):

$$\delta = (C_{\text{ат}} - C_{\text{р(к)}}) / \Delta_{\text{ат}}.$$

Такое представление позволяет также обсуждать, насколько достоверны некоторые величины погрешностей аттестации.

В табл. 1 и 2 собрана доступная информация о ГСО и СО серии GSV. Видно, что они существенно отличаются.

Таблица 1

Краткое описание СО, включенных в исследование

Шифр СО	Тип растительного материала	Основные компоненты биохимического состава, %			
		Белок	Сырая клетчатка	Крахмал	$K_{\text{зол}}$
СБМК	Клубни картофеля	5,5	1,74	63	28,4
СБМП	Зерна пшеницы	12,2	2,5	63	57,8
СБМТ	Злаковая травосмесь	17,1	23,54	2,2	12,2
GSV-1	Ветки кустарника	Данные недоступны		Не определялся	
GSV-2	Листья кустарника	- " -		- " -	
GSV-4	Чай	- " -		- " -	

$K_{\text{зол}}$ – коэффициент зольности.

Их области градуирования и диапазоны определяемых содержаний перекрываются частично лишь для Mg, Mn, P, S и Sr. Для большинства элементов серия GSV имеет более широкие и смещённые в сторону больших содержаний диапазоны. Это увеличивает метрологическую надёжность методики при градуировании её по этим стандартным образцам и весьма существенно при мониторинге окружающей среды. Более

близким по биохимическому составу к СО серии GSV является СБМТ. Величины коэффициентов зольности для СБМП и СБМК, отражающие их специфический по сравнению с СБМТ биохимический состав, позволяют предполагать разное поведение изучаемых элементов при сухом озолении материалов стандартных образцов, которое широко использовалось в межлабораторных исследованиях ГСО, и, как следствие, ожидать

Таблица 2

Диапазоны определяемых содержаний $C_{\min} + C_{\max}$, %, перекрываемые ГСО (1)
и СО серии GSV (2)

Элемент	$C_{\min} + C_{\max}$, %		Элемент	$C_{\min} + C_{\max}$, %	
	1	2		1	2
Na	0,0065±0,108	0,0044±1,96	Ca	0,054±0,88	0,43±2,22
Mg	0,095±0,33	0,17±0,48	Mn	0,00067±0,0108	0,0058±0,1240
Al	0,0020±0,015	0,104 ±0,214	Fe	0,0056±0,0200	0,0264±0,1070
Si	0,009±0,16	0,21±0,60	S	0,13±0,29	0,245±0,73
P	0,193±0,360	0,0830±0,2840	Cl	0,069±0,84	1,13±1,92
K	0,420±2,39	0,85±1,66	Sr	0,00022±0,0025	0,00152±0,0345
			Zn	0,0023±0,0034	0,00206±0,0055
Резюме:		1С2 для Na, Ca, Zn; 2С1 для K; 1С2 для Al, Si, Fe, Cl; частично диапазоны перекрываются для Mg, P, Mn, S, Sr			

влияние этого на качество их аттестации.

Следует отметить, что зерно пшеницы и клубни картофеля, как правило, не привлекаются при мониторинге окружающей среды, поэтому СБМК и СБМП были интересны, в основном, как носители аттестованных характеристик и другого биохимического состава.

Сведения о результатах межлабораторных исследований изучаемых стандартных образцов собраны в табл.3. Хотя полные выборки по элементам, использованные при получении аттес-

тованных характеристик СО серии GSV, недоступны (16 привлеченных для анализа методов, включая ИННА, ИСП, ИСП-МС, АА и др.: 21 лаборатория-участница из китайской Академии наук, министерств геологии и минеральных ресурсов, ядерной индустрии и лесоводства: суммарное (2106) число аналитических данных), жесткий критерий "чистки" первичной выборки и признания оценки содержания аттестованной характеристикой дают представление о надежности их метрологических характеристик.

Таблица 3

Сведения о результатах межлабораторных исследований СО растительных материалов

Элемент	СО серии GSV[13] Методы анализа и число данных	n	ГСО[11] C_{\max}/C_{\min}		
			СБМТ	СБМП	СБМК
Na	АА 2, ИХ 1, ИСП 3, ИНАА 5, РФА 1	57	4,2	10,4	80,8
Mg	АА 3, ИСП 5, РФА 2	69	19,3	12,5	18,9
Al	КА 3, ИСП1, ИНАА1, РФА 1	24	130	6,8	13
Si	КА 4, ГА 1, РФА 1	20	2,5	2,9	9,6
P	КА 1, ИСП 5, РФА 2	91	3,3	5,3	11,6
K	АА 2, ИХ 1, ИСП 4, ИНАА 5, РФА 2	81	4,5	6,9	4,5
Ca	АА 3, ИСП 5, ИНАА 4, РФА 2	89	2,2	19,3	8,7
Mn	АА 4, ИСП 7, ИСП-МС 1, ИНАА 2, РФА 2	92	9,0	32,8	80
Fe	АА 3, ИСП 4, ИНАА 4, РФА 1	71	12,6	6,1	6,8
S	КА 1, ИХ 2, ИСП 2, ТА 3, РФА 1	14	2,5	3,6	2,5
Cl	КА 2, ИХ 1, ИННА 1	10	6,1	37	32,3
Sr	АА 1, ИСП 4, ИСП-МС 1, ИННА 4, РФА 2	16	7,6	8	17
Zn	АА 4, ИСП 7, ИСП-МС 1, ИННА 4, РФА 2	59	24	10	62

Примечание. КА – колориметрический анализ; ГА – гравиметрический анализ; ИХ – ионно-хроматографический анализ; ИСП – спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой; ТА – титриметрический анализ.
 C_{\max} , C_{\min} – максимальное и минимальное содержания, представленные для оценки аттестованной характеристики [11].
n – количество лабораторий, участвовавших в межлабораторном исследовании.

Для ГСО ситуация несколько иная. Из [11] следует, что при большой обеспеченности в межлабораторном исследовании принимали участие аналитические лаборатории преимущественно одного биологического профиля и использовался в основном объёмный трилометрический метод анализа. Тем не менее величины $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$, рассчитанные из приведенных в [11] данных, имеют близкие значения для всех стандартов только для К, Mg и S. Эти величины для остальных элементов в разных ГСО нередко различаются в 10 раз даже при содержаниях одного порядка. Следует отметить, что число элементов, для которых величины $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$ минимальны, наибольшее (9) для СБМТ, наименьшее (1) - для СБМК. Для СБМП их только три. К сожалению, информацию о том, как при таких больших величинах $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$ рассчитывались аттестованные характеристики, найти не удалось.

Косвенным отражением надежности метрологических характеристик рассматриваемых СО могут служить величины достоверности аппроксимации (R^2) совокупностей линейных градуиро-

вочных функций [10], параметры которых определялись с помощью ГСО и СО серии GSV. Они приведены соответственно в столбцах 1 и 2 табл. 4. Видно, что для всех элементов СО серии GSV и для Ca, K, S и Sr в ГСО величины R^2 близки к 1. Это свидетельствует о возможной хорошей взаимосогласованности аттестованных характеристик СО серии GSV для всех элементов и ГСО для Ca, K, S и Sr и подтверждается значениями δ , приведенными в столбцах 1 для ГСО и 2 для СО серии GSV табл. 4. Значения δ не превышают трех погрешностей аттестации. Для Al, Fe, Mg, Mn, Na, P, Si и Zn в ГСО существенно меньше 1 величины R^2 и очевидны большие превышения погрешности аттестации для: Al, P, Zn в СБМТ; Al, Mg, P, Si в СБМК и Al, Fe, Mg, P, Si и Zn в СБМП. Часть их можно объяснить необоснованно низкими погрешностями аттестации. На наш взгляд, последнее имеет место для СБМП и частично для СБМК. Содержание хлора не обсуждается, так как для СО серии GSV его массовая доля установлена ориентировочно.

Таблица 4

Сравнение аттестованных значений ($C_{\text{ат}}$) с результатами РФА ($C_{\text{рфа}}$), полученными при использовании для градуирования ГСО (1) и СО серии GSV (2)

Элемент	R^2		δ											
			СБМТ		СБМК		СБМП		GSV-1		GSV-2		GSV-4	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Na	0,9157	0,9984	-3	-4,4	+0,6	-4	< C_L	< C_L	+9	+0,1	+11	+0,2	< C_L	< C_L
Mg	0,9290	0,9921	+0,5	-4,5	+6	+8	-17	-12	+2,5	-0,6	+3,5	-0,3	-2,5	-1,5
Al	0,5813	0,9998	-4	-5	+13	+7,5	+21	+26	-1	+0,1	-1	+0,2	*	*
Si	0,9677	0,9945	-2	+2	+4	-3	+5	-6	-4	-1	-3,5	-0,8	*	*
P	0,9537	0,9867	+6	+20	+5	+2	-7	-2	+3	-1	+4	-0,2	-6	-2
K	0,9988	0,9996	+1	+1	-1	-2	-1,5	-4	+0,1	+1	-1	+0,5	-4	-2,5
Ca	0,9998	0,9996	+0,5	+3	+0,7	+2	+1	+2	+0,5	-0,5	+0,7	+1,5	-4	-0,2
Mn	0,9148	0,9869	-2	+1	+2,5	+20	+1	+17	+3	-2	+2	-1,5	-2,5	-1
Fe	0,6019	0,9969	-2	-2	-1	+5	+7	+34	-0,5	+0,1	-0,7	+1	-10	-2
S	0,9793	0,9897	+0,2	+2	+0,5	+4	-1,6	+0,6	-3,6	+1	-5	+1,5	-6	-2
Cl	0,9976		-0,5		+1		-15		*	*	*	*	*	*
Sr	0,9810	0,9961	-0,3	+1	+2	+8	-0,1	+20	-36	+0,5	-26	+0,3	-2	-0,2
Zn	0,9169	0,9961	-5	-1,5	+0,5	+3	+5,5	+11,5	-2	+1	-4	-0,5	-2	+1

* Данные являются информационными;

C_L – предел обнаружения.

Данные столбцов 2 табл. 4 для ГСО показывают, что при использовании для градуирования СО серии GSV с более широкой областью градуирования величины δ стали меньше трёх погрешностей аттестации для Zn в СБМТ и Si в СБМК. Величины остальных отклонений, особенно для СБМП, под-

твердились или даже возросли. Последнее позволяет поставить вопрос о качестве аттестации Р в СБМТ: Al, Fe, Mg, Mn, Sr в СБМП и СБМК; Si и Zn в СБМП. Изложенное выше дает возможность заключить, что аттестованные характеристики СБМТ для всех, кроме Р, исследуемых элементов удовлет-

ворительно согласуются с СО серии GSV. Качество СБМП таково, что нельзя рекомендовать использовать его для градуирования прямого РФА растительных материалов.

Для СО серии GSV также были рассчитаны концентрации с применением градуировочных функций, параметры которых были определены с помощью смешанной выборки, состоящей из СБМП и СО серии GSV-1, 2, 4. Величины δ оказались существенно меньшими по сравнению с таковыми, полученными при использовании для градуирования всех ГСО, и близкими к δ , приведенным в столбцах 2 табл. 4.

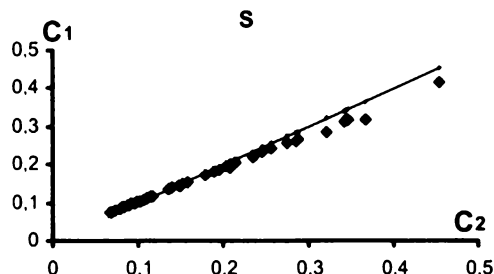
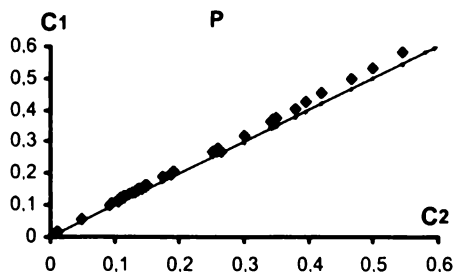
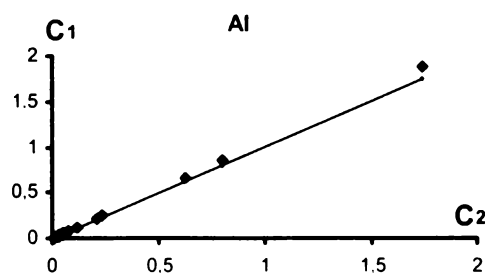
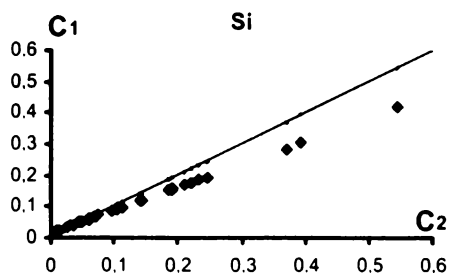
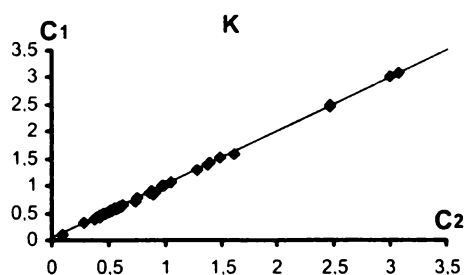
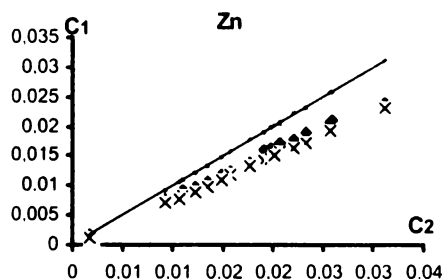
Результаты измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов для 100 проб различных растительных материалов были использованы, чтобы проиллюстрировать, к каким расхождениям в аналитических данных может привести градуирование по разным выборкам СО. Листья березы и других лиственных де-

ревьев, ветки и иголки сосны и различные травы были отобраны в Южном Прибайкалье в агропромышленной зоне Иркутско-Шелеховского района и фоновых зонах южного побережья Байкала. Содержания элементов варьировали в пределах (%): Si 0.009-0.650; Al 0.0087-1.7400; Ca 0.080-2.880; Fe 0.0090-0.9800; K 0.09-3.67; Mg 0.075-0.920; Mn 0.0004-0.5250; Na 0.01-1.53; P 0.0100-0.7650; S 0.060-0.460, Sr 0.0020-0.0300 и Zn 0.0020-0.0300. Для всех определяемых элементов были рассчитаны и сопоставлены концентрации, полученные при использовании градуировочных функций, параметры которых определялись с помощью ГСО и смешанной выборки СО серии GSV+СБМП. С помощью ТТЕСТА оценено, насколько вероятно, что эти ряды результатов взяты из генеральных совокупностей, которые имеют одно и то же среднее. Полученные для элементов значения вероятностей (P):

	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	S	Zn
P	4E-03	2E-05	6E-13	5E-02	1E-22	3E-01	4E-01	5E-08	1E-18	2E-01	3E-23

очень малы, и потому для всех элементов достоверно, что расхождение между концентрациями имеет систематический характер. На рисунке

для ряда элементов графически представлены соотношения между найденными концентрациями.



Сопоставление результатов РФА (% мас.), полученных при градуировании методики по ГСО (C₁) и СО серии GSV (C₂)

Для Zn дополнительно маркерами (+) отмечены результаты РФА, полученные при использовании для градуирования только СБМП и СБМК, то есть ГСО с биохимическим составом, отличным от такового для анализируемых проб, и ненадежными аттестационными характеристиками. Видны существенные систематические расхождения обоих знаков. Расчеты показали, что расхождения характеризуются коэффициентами вариации, равными 11, 9.5, 7, 9, -7.5, -0.4, 12, -2, -9, 1.3 и 20 (26) % для Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, S и Zn соответственно. Для Zn в скобках дан коэффициент вариации, характеризующий систематическое отклонение для дополнительного ряда концентраций. Такие систематические погрешности, кроме смещенных оценок концентраций элементов в исследуемом объекте, могут привести к

искаженным выводам об устойчивости растений к техногенному загрязнению.

В качестве резюме можно заключить, что все ГСО можно признать пригодными для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном определении в растительных материалах Ca, K и S. Для других элементов аттестованные характеристики СБМК и СБМП требуют уточнения. СБМК пригодны для градуирования. Использование в рутинной работе для градуирования смешанной выборки, состоящей из СБМК и СО серии GSV, расширяет области градуирования и диапазоны определяемых содержаний и обеспечивает достоверность информации о содержании изучаемых элементов в растительных материалах, достаточную для решения задач мониторинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цинк и кадмий в окружающей среде / В.А.Алексеев, Л.В.Алешукин, Л.Е.Безпалько, К.А.Буштуева, М.В.Козловская, С.К.Ли, И.В.Ликутова, А.И.Обухов, Д.Л.Пинский, И.О.Плеханова, Р.И.Первунина, Б.А.Ревич, Ф.И.Тютюнова, В.П.Учватов. М.:Наука, 1992. 200 с.
2. Critical discussion on the need for an efficient mineralization procedure for the analysis of plant material by atomic spectrometric methods / M.Hoenig, H.Baeten, S.Vanhentenrijk, E.Vassileva, Ph.Quevauviller // *Analyt. Chim. Acta*. 1998. V.358. P.85-94.
3. Кубузова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, Ин-т неорг химии, Объед. Ин-т геологии, геофизики и минералогии СО РАН. Новосибирск, 2000. 67с. (Сер. Экология. Вып. 58).
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: Пер. с англ./Под ред. А.И.Бусева и Н.В.Трофимова. М.:Химия, 1984. 432 с.
5. Darnley A.G. et. al. A GLOBAL GEOCHEMICAL DATABASE for environmental and resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping Final Report of IGCP Project 259 -UNESCO Earth Sciences 19: UNESCO Publishing, 1995. 122 p.
6. Fifield F.W. and Kealey D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. London: Chapman & Hall, 1995. 560p.
7. Fifield F.W. and Haines P.J. Environmental Analytical Chemistry. Malden, Mass.: Blackwell Science. 2000. 530p.
8. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1989. 200 с.
9. Гуничева Т.Н. Развитие рентгенофлуоресцентного метода для обеспечения качества экогеоаналитических данных. Дис. в виде научного доклада... д-ра хим.наук. Иркутск, 1998. 36 с.
10. X-Ray Fluorescence Analysis of Vegetation Samples Without Their Decomposition/T.N.Gunicheva, G.S.Beloglouva, T.S.Aisueva, E.V.Chuparina. Book of Abstracts. GEOANALYSIS 97. 3rd Inter. Conf.on the Analysis of Geological and Environmental Materials. Colorado, 1997. P.19.
11. Шафринский Ю.С. Элементный химический состав государственных стандартных образцов растительных материалов // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 1984. Т.83, № 5. С.88-95.
12. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации. / Сост. Н.В.Арнаутов. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204с.
13. Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1,2,3,4 and GSH-1). Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.
14. Hall G.E.M. Twenty-five years in geoanalysis, 1970-1995 (Presidential Address at 17th IGES in Townsville, Australia, May 15, 1995) // *J. Geochem. Explor.* 1996. V.57. N 1-3. P. 1-8.

* * * * *